

POLYCARBONATE POLYOL

Patent number: JP6073173
Publication date: 1994-03-15
Inventor: NAKAE YASUHIKO; TANABE HISANORI; NISHI
TADAHIKO; EGUCHI YOSHIO
Applicant: NIPPON PAINT CO LTD
Classification:
- international: C08G64/18; C08G64/02; C09D163/00; C09D169/00;
C09D175/04
- european:
Application number: JP19920227033 19920826
Priority number(s): JP19920227033 19920826

Report a data error here

Abstract of JP6073173

PURPOSE:To obtain the subject polyol capable of providing a coating composition excellent in general-purpose properties and workability and coating film excellent in transparency, etc., because of excellent solubility to organic solvents and excellent compatibility with a curing agent component by using a specific polyhydric alcohol component. **CONSTITUTION:**The objective polycarbonate polyol is obtained by reacting (A) a carbonyl component selected from phosgene, chloroformic acid esters, dialkylcarbonates, diarylcarbonates and alkylene carbonates with (B) a polyhydric alcohol component containing $\geq 10\text{mol}\%$ branched diol (e.g. neopentyl glycol) and $\geq 10\text{mol}\%$ quadrivalent to hexavalent alcohol component and contains 20-40wt.% carbonate part. Furthermore, a straight-chain diol such as 1,3-propylene glycol is preferably used as the component B other than quadrivalent to hexavalent alcohol.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-73173

(43) 公開日 平成6年(1994)3月15日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/18 64/02	N P T	9362-4 J		
C 0 9 D 163/00	P K G	8830-4 J		
169/00	P L P	9363-4 J		
175/04	P H P	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平4-227033	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)8月26日	(72) 発明者	中江 泰彦 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	田辺 久記 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	西 忠彦 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外2名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートポリオール

(57) 【要約】

【構成】 ホスゲン、クロロギ酸エステル、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネートおよびアルキレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1種のカルボニル成分と分枝ジオールおよび4～6価アルコールを含有する多価アルコール成分とを反応させることにより得られる、カーボネート部分(-O-CO-O-)20～40重量%を含有するポリカーボネートポリオールにおいて、該多価アルコール成分が少なくとも10モル%の分枝ジオールおよび少なくとも10モル%の4～6価アルコールを含有するポリカーボネートポリオール。

【効果】 非晶性であるために有機溶剤に対する溶解性および硬化剤成分に対する相溶性が良好であり、その結果、汎用性および作業性に優れる塗料組成物、および透明性に優れ、架橋密度が高く、そして耐溶剤性に優れる硬化皮膜を提供しうるポリカーボネートポリオールが提供された。

2

40 【課題を解決するための手段】本発明は、ホスゲン、クロロギ酸エステル、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネートおよびアルキレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1種のカルボニル成分と分枝ジオールおよび4～6価アルコールを含有する多価アルコール成分とを反応させることにより得られる、カーボネート基部分(-O-CO-O-)20～40重量%を含有するポリカーボネートポリオールにおいて、該多価アルコール成分が少なくとも10モル%の分枝ジオールおよび少なくとも10モル%の4～6価アルコールを含有するポリカーボ

り上記目的が達成される。

【0010】本発明のポリカーボネートポリオールは、多価アルコール成分は、10モル%以上、より好ましくは25モル%以上の分枝ジオールと、10モル%以上の4～6価アルコールとを含有する組成物である。多価アルコール成分中に分枝ジオールを含有させることにより非晶性のポリカーボネートポリオールが得られる。非晶性のポリカーボネートポリオールを塗料へ適用すると、塗料組成物の相溶性が改良されるので得られる硬化皮膜の透明性及び平滑性が改良される。そして、この多価アルコール成分中に4価以上のアルコールを含有させることによりポリカーボネートポリオールの水酸基価が増大されるので塗膜の硬化性が改良される。

【0011】多価アルコール成分中に含有される分枝ジオールの割合が10モル%未満であると、得られるポリカーボネートポリオールが結晶性となり、溶剤溶解性や硬化剤に対する相溶性が低下するので好ましくない。また、4価以上のアルコールの含有割合が10モル%未満であると、ポリカーボネートポリオールの官能基数が低下するため十分な硬化性を得ることができないので好ましくない。

【0012】本発明に用いる分枝ジオールの具体例には、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオールおよび1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0013】また、本発明に用いる4～6価アルコールの具体例には、トリメチロールプロパンの2量体、ペンツールおよび1,2,7,8-オクタンテトラオールのような4価アルコール、リピツール、アラピツールおよびキシリツールのような5価アルコール、およびペンツールの2量体、ソルピツール、アリツール、マンニツール、ダルシツール、イディツールおよびアルトリツールのような6価アルコール等が挙げられる。これらの糖アルコールの大半は光学異性体を有するが、D-体、L-体およびDL-体のいずれを使用することも可能である。

【0014】分枝ジオールおよび4価以上のアルコール以外の多価アルコール成分には、直鎖ジオールを用いることが好ましい。本発明に用い得る直鎖ジオールの具体例には、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオールおよび1,10-デカンジオール等が挙げられる。

【0015】本発明のポリカーボネートポリオールは、上述のアルコール成分と、ホスゲン、クロロギ酸エステル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート

ル成分とを、当業者に周知の方法で反応させることにより調製される。

【0016】反応に際しては、カルボニル成分およびアルコール成分の反応量を適宜調節することにより、20～40重量%のカーボネート部分(-O-CO-O-)を有するポリカーボネートポリオールを得ることが好ましい。ポリカーボネートポリオールに含有されるカーボネート基部分の割合が20重量%を下回るとポリカーボネートポリオールの硬化塗膜が柔らかくなり過ぎて塗膜の密着性が低下するので好ましくない。逆に、40重量%を上回るとポリカーボネートポリオールの粘度が高くなるために塗膜の平滑性が低下し、塗膜が硬くなり過ぎるので好ましくない。

【0017】分子量は、GPCのポリスチレン換算数平均分子量400～10000の範囲とすることが好ましい。数平均分子量が400を下回ると硬化後の皮膜に粘着感が残ったり軟質皮膜が形成され、逆に、10000を上回るとポリカーボネートポリオールの粘度が高くなるために塗膜の平滑性が低下する。

【0018】本発明のポリカーボネートポリオールは分子末端が水酸基である。そして、一分子中に少なくとも平均4個の水酸基を有することが好ましい。水酸基価であれば50～350の範囲であることが好ましい。水酸基価が50を下回ると硬化性が不十分となり、逆に、350を上回ると架橋密度の過度の上昇により可撓性のような膜物性が低下するので好ましくない。

【0019】本発明のポリカーボネートポリオールは、ポリイソシアネートおよびメラミン樹脂のような水酸基感応性硬化剤と組み合わせて用いるのに特に有用であるけれども、エポキシ系硬化剤のような酸官能性硬化剤との組み合わせにも適するように容易に変性することができる。

【0020】このような変性は本発明のポリカーボネートポリオールにカルボキシル基をさらに導入することにより行われる。カルボキシル基を導入する方法は特に限定されないが、例えば、ポリカーボネートポリオールと酸無水物またはジカルボン酸とを120～180℃で反応させる通常のエステル化反応によっても行い得る。ここで好適に用いられる酸無水物には、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸および無水イタコン酸等が挙げられる。ジカルボン酸には、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸およびイソフタル酸等が挙げられる。

【0021】エポキシ系硬化剤と組み合わせて用いるカルボキシル基を有する本発明のポリカーボネートポリオールを調製する場合は、酸価と水酸基価の和が50～350となる範囲のカルボキシル基を持つ酸または酸無水物と

5

の和が50を下回ると硬化性が不十分となり、逆に、350を上回ると架橋密度の上昇により可撓性のような膜物性が低下するので好ましくない。

【0022】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。特に示さない限り、配合量は重量部で示す。

【0023】

【実施例1】攪拌器、温度計および精留塔等を装備したガラス反応容器に、ジフェニルカーボネート1000重量部(4.7モル)、2-メチル-1,8-オクタンジオール232重量部(1.5モル)、1,9-ノナンジオール432重量部(2.7モル)およびトリメチロールプロパンの2量体250重量部(1.0モル)を混合し、窒素気流下で185℃まで加熱した。反応系からフェノールを留去しながら220℃まで徐々に升温し、殆どのフェノールを留去した後、5~10mmHgの減圧下で残りのフェノールを完全に除去した。その結果、水酸基価147の液状ポリカーボネートポリオール(I)を得た。GPCの数平均分子量は2360であった。得られたポリカーボネートポリオール(I)のアルコール成分組成比および特性を表-1に示す。

【0024】このポリカーボネートポリオール(I)70重量部にブチル化メラミン樹脂(ユバン128:固形分60wt%、三井東圧(株)社製)46重量部、及び硬化触媒としてパラトルエンスルホン酸1重量部を攪拌混合したものをブリキ板上に塗布し、140℃で25分間焼き付けた。得られた硬化皮膜は透明かつ平滑であり、このポリカーボネートポリオール(I)が熱硬化性を示すことを確認した。塗料性状、および硬化皮膜に関して硬化皮膜性状、硬化性および耐溶剤性を評価した。結果を表-2に示す。

【0025】

【実施例2】攪拌器、温度計および精留塔等を装備したガラス反応容器に、ジメチルカーボネート1000重量部(1.1モル)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール650重量部(5.5モル)および触媒としてテトライソプロピルチタネート1重量部を混合し、常圧下100℃で5時間保持し、その後5時間で200℃まで升温することによりジメチルカーボネートの反応に伴い生成するメタノールを留去した。メタノールの留去が終了した後、10mmHg以下の減圧下で更に2時間反応させ、生成するメタノールと過剰のジメチルカーボネートを除去し反応物を得た。反応物はプロトンNMR分析の結果、メチルカーボネート末端であり、GPCの数平均分子量は9840であった。この反応物にトリメチロールプロパンの2量体215重量部(0.86モル)を添加し、200℃で4時間エステル交換反応を行い液状ポリカーボネートポリオール(II)を得た。得られたポリカーボネートポリオール(II)のアルコール成分組成比お

トアルコール成分組成比

6

キサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体(コロネートEX:NC0当量=197、固形分75wt%、日本ポリウレタン(株)社製)をOH/NC0当量比=1/1に配合し、更に硬化触媒としてジブチル錫ジラウリレート(全固形分の1重量%)を加え混合したものをブリキ板上に塗布し、80℃で25分間焼き付けた。得られた硬化皮膜について実施例1と同様にして、塗料および硬化皮膜の評価を行った。結果を表-2に示す。

【0027】

【実施例3】トリメチロールプロパンの2量体の配合量を250重量部に変更すること以外は実施例2と同様にして、液状ポリカーボネートポリオール(III)を得た。得られたポリカーボネートポリオール(III)のアルコール成分組成比および特性を表-1に示す。

【0028】このポリカーボネートポリオール(III)を用いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、塗料および硬化皮膜を評価した。結果を表-2に示す。

【0029】

【実施例4】トリメチロールプロパンの2量体の配合量を500重量部に変更すること以外は実施例2と同様にして、液状ポリカーボネートポリオール(IV)を得た。得られたポリカーボネートポリオール(IV)のアルコール成分組成比および特性を表-1に示す。

【0030】このポリカーボネートポリオール(IV)を用いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、塗料および硬化皮膜を評価した。結果を表-2に示す。

【0031】

【実施例5】3-メチル-1,5-ペンタンジオールの代わりに2-メチル-1,3-プロパンジオール495重量部を用い、トリメチロールプロパンの2量体の配合量を314重量部に変更すること以外は実施例2と同様にして、液状ポリカーボネートポリオール(V)を得た。得られたポリカーボネートポリオール(V)のアルコール成分組成比および特性を表-1に示す。

【0032】このポリカーボネートポリオール(V)を用いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、塗料および硬化皮膜を評価した。結果を表-2に示す。

【0033】

【実施例6】3-メチル-1,5-ペンタンジオールの代わりに2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール886重量部を用い、トリメチロールプロパンの2量体の配合量を250重量部に変更すること以外は実施例2と同様にして、液状ポリカーボネートポリオール(VI)を得た。得られたポリカーボネートポリオール(VI)のアルコール成分組成比および特性を表-1に示す。

【0034】このポリカーボネートポリオール(VI)を用いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、塗料および硬化皮膜を評価した。結果を表-2に示す。

塗料および硬化皮膜の評価方法

【実施例7】実施例2で得られたポリカーボネートポリオール(II)500重量部にヘキサヒドロ無水フタル酸210重量部を加え、150℃で2時間反応させることにより、酸価120、水酸基価10のポリカーボネートポリオール(VII)を得た。得られたポリカーボネートポリオール(VII)の特性を表-1に示す。

【0036】このポリカーボネートポリオール(VII)とエポキシ樹脂エポトートYD-128(東都化成(株)社製、エポキシ当量=185)をC00H/エポキシ当量比=1/1で混合したものをブリキ板上に塗布し、180℃で25分間焼き付けた。得られた塗料および硬化皮膜について実施例1と同様に評価を行った。結果を表-2に示す。

【0037】

【実施例8】実施例3で得られたポリカーボネートポリオール(III)500重量部に無水フタル酸86重量部を加え、180℃で2時間反応させることにより、水酸基価112、酸価61のポリカーボネートポリオール(VIII)を得た。得られたポリカーボネートポリオール(VIII)の特性を表-1に示す。

【0038】このポリカーボネートポリオール(VIII)100重量部、アクリル樹脂溶液A¹⁾100重量部およびアクリル樹脂溶液B²⁾100重量部を攪拌混合したものをブリキ板上に塗布し、140℃で25分間焼き付けた。得られた塗料および硬化皮膜について実施例1と同様に評価を行った。結果を表-2に示す。

【0039】1)アクリル樹脂溶液Aは下記の配合で常法に従って合成した。攪拌器、温度計および窒素導入管等を装備したガラス反応容器に、酢酸ブチル120重量部を仕込み、系を115℃に保ち、アクリル酸n-ブチル21重量部、メタクリル酸n-ブチル95重量部、メタクリル酸2-エチルヘキシル34重量部、無水イタコン酸45重量部、ジオキサン60重量部及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート10重量部を3時間で等速滴下し、更に2時間保温することにより、不揮発分53%のアクリル樹脂溶液Aを得た。

【0040】2)アクリル樹脂溶液Bは下記の配合で常法に従って合成した。攪拌器、温度計および窒素導入管等を装備したガラス反応容器に、キシレン50重量部および酢酸ブチル50重量部を仕込み、系を125℃に保ち、スチレン30重量部、メタクリル酸グリシジル40重量部、アクリル酸n-ブチル30重量部及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート7重量部を3時間で等速滴下した。30分の保温後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート2重量部および酢酸ブチル5重量部を30分で等速滴下し、2時間保温することにより、不揮発分50wt%、エポキシ当量(固形分)355のグリシジル基含有アクリル樹脂溶液Bを得た。

【0041】

【実施例9】トリメチロールプロパンの2量体の代わり

こと以外は実施例2と同様にして、液状ポリカーボネートポリオール(IX)を得た。得られたポリカーボネートポリオール(IX)の特性を表-1に示す。

【0042】このポリカーボネートポリオール(IX)を用いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、塗料および硬化皮膜を評価した。結果を表-2に示す。

【0043】

【実施例10】トリメチロールプロパンの2量体の代わりにソルビトール183重量部を配合すること以外は実施例2と同様にして、液状ポリカーボネートポリオール(X)を得た。得られたポリカーボネートポリオール(X)の特性を表-1に示す。

【0044】このポリカーボネートポリオール(X)を用いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、塗料および硬化皮膜を評価した。結果を表-2に示す。

【0045】

【比較例1】2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオールおよびトリメチロールプロパンの2量体の代わりに1,6-ヘキサンジオール1109重量部を用いること以外は実施例1と同様にして、白色固体のポリカーボネートポリオール(XI)を得た。得られたポリカーボネートポリオール(XI)のアルコール成分組成比および特性を表-1に示す。

【0046】このポリカーボネートポリオール(XI)を用い、溶剤としてキシレンを100重量部用いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、塗料および硬化皮膜を評価した。得られた硬化皮膜は不透明であった。結果を表-2に示す。

【0047】

【比較例2】2-メチル-1,8-オクタンジオールとトリメチロールプロパンの2量体の代わりにトリメチロールプロパン134重量部を用い、1,9-ノナンジオールの配合量を747重量部に変更すること以外は実施例1と同様にして、白色固体のポリカーボネートポリオール(XII)を得た。得られたポリカーボネートポリオール(XII)のアルコール成分組成比および特性を表-1に示す。

【0048】このポリカーボネートポリオール(XII)を用い、溶剤としてキシレンを100重量部用いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、塗料および硬化皮膜を評価した。得られた硬化皮膜は不透明で平滑ではなかった。結果を表-2に示す。

【0049】

【比較例3】ジフェニルカーボネート1000重量部(4.7モル)、1,6-ヘキサンジオール520重量部(4.4モル)、トリス-ヒドロキシエチル-イソシアヌレート365重量部(1.4モル)を用いること以外は実施例1と同様にして、黄色固体のポリカーボネートポリオール(XIII)を得た。得られたポリカーボネートポリオール(XIII)のアルコール成分組成比および特性を表-1に示す。

用い、溶剤としてキシレンを100重量部用いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、塗料および硬化皮膜を評価した。得られた硬化皮膜は黄色透明であったが、平滑ではなかった。結果を表-2に示す。

【0051】

【比較例4】ジフェニルカーボネート1000重量部(4.7モル)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール649重量部(5.5モル)およびトリメチロールプロパンの2量体125重量部(0.5モル)を配合すること以外は実施例1と同様にして、液状ポリカーボネートポリオール(XIV)を得た。得*10

*られたポリカーボネートポリオール(XIV)の特性を表-1に示す。

【0052】このポリカーボネートポリオール(XIV)を用いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、塗料および硬化皮膜を評価した。得られた硬化皮膜は透明かつ平滑であった。しかしながら、キシレンによる耐溶剤性試験では皮膜が膨潤する皮膜異常が生じた。結果を表-2に示す。

【0053】

【表1】

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリカーボネート ポリオール(PCP)No.	I	II	III	IV	V
ジフェニルカーボネート	1000 (4.7mol)				
ジメチルカーボネート		1000 (11.1mol)	1000 (11.1mol)	1000 (11.1mol)	1000 (11.1mol)
2価アルコール 2-メチル-1,8- オクタンジオール 1,9-ノナンジオール 3-メチル-1,5- ペンタンジオール 2-メチル-1,3- プロパンジオール 2-ブチル-2-エチル- 1,3-プロパンジオール	232 (1.5mol) 432 (2.7mol)		650 (5.5mol)	650 (5.5mol)	650 (5.5mol)
4価アルコール トリメチロールプロパン の2量体	250 (1.0mol)	215 (0.86mol)	250 (1.0mol)	500 (2.0mol)	314 (1.2mol)
6価アルコール ベンタエリスリトール の2量体 ソルビトール					
仕込み重量	1914	1865	1900	2150	1809
留出フェノール	-884				
留出メタノール		-352	-350	-355	-350
留出DMC ¹⁾		-464	-460	-460	-470
樹脂重量	1030	1049	1335	989	1296
全ポリオール中の 分枝ジオール モル%	28.8	86.5	84.6	73.3	82.1
4価アルコール モル%	19.3	13.5	15.4	26.7	17.9
6価アルコール モル%					
ポリカーボネート中の カーボネート部分重量%	27.1	31.5	30.3	24.7	33.4
ポリオール残基重量%	72.9	68.5	69.7	75.3	66.6
分子量(Mn, GPC)	2360	2350	2030	1500	1940
水酸基価(mgKOH/g)	147	154	193	310	189
酸価(mgKOH/g)	—	—	—	—	—
性状	淡黄色液状	淡黄色液状	淡黄色液状	淡黄色液状	淡黄色液状

【表2】

表-1のつづき

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ポリカーボネート ポリオール(PCP)No.		VI	VII	VIII	IX	X
ジフェニルカーボネート						
ジメチルカーボネート		1000 (11.1mol)	[酸変性 PCP1 ^{a)}]	[酸変性 PCP2 ^{b)}]	1000 (11.1mol)	1000 (11.1mol)
2価アルコール	2-メチル-1,8- オクタジオール 1,9-ノナンジオール					
3価アルコール	3-メチル-1,5- ペンタジオール 2-メチル-1,3- プロパジオール				650 (5.5mol)	650 (5.5mol)
4価アルコール	2-ブチル-2-エチル- 1,3-プロパジオール	886 (5.5mol)				
6価アルコール	トリメチロールプロパン の2量体	250 (1.0mol)				
	ペンタエリスリトール の2量体				254 (1.0mol)	
	ソルビトール					183 (1.0mol)
仕込み重量		2136			1904	1833
留出フェノール						
留出メタノール		-340			-355	-350
留出DMC ¹⁾		-500			-480	-460
樹脂重量		1296			1069	1023
全ポリオール中の 分枝ジオールモル%		84.6	86.5	84.6	84.6	84.6
4価アルコールモル%		15.4	13.5	15.4		
6価アルコールモル%					15.4	15.4
ポリカーボネート中の カーボネート部分重量%		25.5	22.2	25.9	30.9	32.3
ポリオール残基重量%		74.5	77.8	74.1	69.1	67.7
分子量(Mn, GPC)		2400	2820	2400	2300	2150
水酸基価(mgKOH/g)		122	10	112	245	250
酸価(mgKOH/g)		—	120	61	—	—
性状		淡黄色液状	淡黄色液状	淡黄色液状	淡黄色液状	黄色液状

【0056】1)ジメチルカーボネート

a)実施例2で得られたPCPII500重量部にヘキサヒドロ無水フタル酸210重量部を付加させて調製。

b)実施例3で得られたPCPII500重量部に無水フタル酸8

6重量部を付加させて調製。

【0057】

【表3】

表-1 のつづき

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリカーボネート ポリオール(PCP)No.		XI	XII	XIII	XIV
ジフェニルカーボネート		1000 (4.7mol)	1000 (4.7mol)	1000 (4.7mol)	1000 (4.7mol)
価	2 1,6-ヘキサジオール	1109 (9.6mol)		520 (4.4mol)	
	1,9-ノナジオール		747 (4.7mol)		
	3-メチル-1,5- ペンタジオール				649 (5.5mol)
価	3 トリメチロールプロパン		134 (1.0mol)		
	トリス-2-ヒドロキシ エチルイソシアレート			365 (1.4mol)	
価	4 トリメチロールプロパン の2量体				125 (0.5mol)
仕込み重量		2109	1881	1885	1774
留出フェノール		-884	-865	-855	-875
樹脂重量		1225	1016	1030	899
全ポリオール中の 分枝ジオール モル%		0.0	0.0	0.0	91.7
4価アルコール モル%		0.0	0.0	0.0	8.3
ポリカーボネート中の カーボネート結合重量%		23.0	27.8	27.4	31.4
ポリオール残基重量%		77.0	72.2	72.6	68.6
分子量(Mn, GPC)		350	11300	2710	2200
水酸基価(mgKOH/g)		320	15	105	90
酸価(mgKOH/g)		—	—	—	—
性状		白色固状	白色固状	黄色固状	淡黄色液状

【0058】

【表4】

表-2

実施例	ポリカーボネート 塗料性状 ¹⁾		硬化皮膜性状 ²⁾		硬化性 ³⁾	耐溶剤性 ⁴⁾
	ポリオールNo.		平滑性	透明性 (粘着感)		
実施例1	I	クリアー	平滑	透明	なし	異常なし
実施例2	II	クリアー	平滑	透明	なし	異常なし
実施例3	III	クリアー	平滑	透明	なし	異常なし
実施例4	IV	クリアー	平滑	透明	なし	異常なし
実施例5	V	クリアー	平滑	透明	なし	異常なし
実施例6	VI	クリアー	平滑	透明	なし	異常なし
実施例7	VII	クリアー	平滑	透明	なし	異常なし
実施例8	VIII	クリアー	平滑	透明	なし	異常なし
実施例9	IX	クリアー	平滑	透明	なし	異常なし
実施例10	X	クリアー	平滑	透明	なし	異常なし
(淡黄色)						
比較例1	XI	濁り	平滑	濁り	有り	溶解
比較例2	XII	ペースト状	ラウンド	濁り	乳剤	膨潤
比較例3	XIII	濁り	ラウンド	艶潤	乳剤	膨潤
比較例4	XIV	クリアー	平滑	透明	なし	膨潤

【0059】1)塗料の混合状態を目視評価した。

2)硬化皮膜の平滑性と透明性とを目視評価した。

3)硬化皮膜の硬化性を指蝕による粘着感で評価した。

4)キシレンを含浸させたガーゼで硬化皮膜を50往復こすり、皮膜の異常の有無を目視評価した。

【0060】

【発明の効果】非晶性であるために有機溶剤に対する溶解性および硬化剤成分に対する相溶性が良好であり、その結果、汎用性および作業性に優れる塗料組成物、および透明性に優れ、架橋密度が高く、そして耐溶剤性に優れる硬化皮膜を提供しうるポリカーボネートポリオールが提供された。

30

フロントページの続き

(72)発明者 江口 芳雄

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内